

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ MoO_2/C^*

Благодаря низкому электрическому сопротивлению ($8,8 \cdot 10^{-5}$ Ом·м) и большой теоретической разрядной емкости (838 мА·ч/г) диоксид молибдена MoO_2 считается одним из перспективных анодных материалов литиевых источников тока. Однако широкое практическое применение MoO_2 в качестве анодного материала сдерживается резким изменением объема при его электрохимическом циклировании. Наиболее эффективными способами улучшения характеристик MoO_2 является синтез диоксида молибдена в наноразмерном состоянии и формирование композитов на его основе.

В настоящей работе нами предложен уникальный двухстадийный метод получения композита MoO_2/C , заключающийся в гидротермально-микроволновой обработке реакционной массы с последующим отжигом в инертной атмосфере. Реакционная масса представляет собой раствор пероксомолибденовой кислоты и глюкозы в молярном соотношении $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : (0,25 - 1,0)$. Проведение реакции в условиях жидкофазного взаимодействия исходных реагентов позволяет вводить углерод в состав композита *in situ*. Такой подход к получению композита MoO_2/C обеспечивает простоту и технологичность его выполнения, а также равномерное формирование оксидной и углеродной составляющих композита. С использованием методов рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК- и КР-спектроскопии, термогравиметрического анализа, совмещенного масс-спектрометрией (ТГ-ДСК-МС), низкотемпературной адсорбции азота определены основные физико-химические характеристики синтезированных соединений. Согласно данным РФА, незави-

* © Фаттахова З. А., Захарова Г. С., 2020

симо от содержания углеродной компоненты в реакционной массе (X) композитные соединения $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $P21/c$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 5,582(5) \text{ \AA}$, $b = 4,850(7) \text{ \AA}$, $c = 5,501(2) \text{ \AA}$, $\beta = 118,95(6)^\circ$, $a = 5,600(2) \text{ \AA}$, $b = 4,832(1) \text{ \AA}$, $c = 5,636(2) \text{ \AA}$, $\beta = 120,00(1)^\circ$, $a = 5,657(7) \text{ \AA}$, $b = 4,818(2) \text{ \AA}$, $c = 5,641(6) \text{ \AA}$, $\beta = 120,60(3)^\circ$ для $\text{MoO}_2/\text{C-0,25}$, $\text{MoO}_2/\text{C-0,5}$, $\text{MoO}_2/\text{C-1}$, соответственно. Согласно СЭМ, порошок композита MoO_2/C состоит из сильно агломерированных частиц шарообразной формы. С увеличением содержания глюкозы в реакционной смеси диаметр частиц увеличивается и для композита $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ составляет более 500 нм. Данные ПЭМ демонстрируют наличие наночастиц MoO_2 , покрытых аморфным углеродным слоем толщиной ~ 10 нм и подтверждают сосуществование в композите кристаллитов MoO_2 и углерода. На ИК-спектрах композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ наблюдаются интенсивные, узкие полосы в интервале $955\text{--}958 \text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ -связей. Валентные колебания связей $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ в октаэдре MoO_6 проявляются в диапазоне $600\text{--}850 \text{ см}^{-1}$, причем с увеличением содержания глюкозы в реакционной массе на ИК-спектрах композитов $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ наблюдается усиление интенсивности поглощения. Деформационные колебания адсорбированных молекул воды проявляются в области $1589\text{--}1605 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, в композитах $\text{MoO}_2/\text{C-0,5}$, $\text{MoO}_2/\text{C-1}$ наблюдается широкая и малоинтенсивная полоса в интервале $3381\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для валентных колебаний ОН-групп. На спектрах КР соединений $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ в интервале $90\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются вибрационные моды, характерные для оксида молибдена. Дополнительный анализ спектров КР позволил идентифицировать присутствие углерода в композитах. В высокочастотной области КР-спектра наблюдаются две характеристические полосы углерода: 1385 см^{-1} (D-линия) и 1597 см^{-1} (G-линия). Полученные КР-спектры показывают, что при формировании композита MoO_2/C происходит образование разупорядоченной мелкокристаллической графитовой составляющей. Термическое разложение композита $\text{MoO}_2/\text{C-X}$ в атмосфере воздуха описывается двумя реакциями, которые обусловлены одновременным окислением углеродной со-

ставляющей композита до CO_2 и MoO_2 до MoO_3 . Выделение диоксида углерода также подтверждается интенсивным пиком молекулярного иона CO^{2+} на масс-спектре с $m/z = 44$ а. е. м. Согласно данным термогравиметрического анализа содержание углерода в композитном материале изменятся от 8 до 24 мас. %. Величина площади удельной поверхности максимальна для $\text{MoO}_2/\text{C}-0,5$ и составляет 48,2 м²/г. Для композитов $\text{MoO}_2/\text{C}-\text{X}$ характерно очень узкое распределение пор по размерам с преобладанием мезопор размером 3–5 нм. Установлено, что термическая стабильность композита и его текстурные характеристики зависят от содержания углерода, входящего в состав композита.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890025-9.